

=>

L1 1 ES2134680/PN

=>

L1 ANSWER 1 OF 1 **Full-text?** WPINDEX COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD
 ACCESSION NUMBER: 1999-563783 [48] WPINDEX
 DOC. NO. CPI: C1999-164628
 TITLE: Prediction of clinker or cement properties by X-ray
 diffraction - consists of crystal size, microstress and
 structural variation determination, for automatic
 computation.
 DERWENT CLASS: L02 S03
 PATENT ASSIGNEE(S): (MUNO-I) VARGAS MUNOZ M
 COUNTRY COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
<u>ES 2134680</u>	A1	19991001	(199948)*		1	G01N023-20	
<u>ES 2134680</u>	B1	20000501	(200028)			G01N023-20	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
<u>ES 2134680</u>	A1	<u>ES 1994-1170</u>	19940526
<u>ES 2134680</u>	B1	<u>ES 1994-1170</u>	19940526

PRIORITY APPLN. INFO: ES 1994-1170 19940526
 INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: G01N023-20
 SECONDARY: G01N023-201; G01N033-38

BASIC ABSTRACT:

ES 2134680 A UPAB: 19991122

NOVELTY - The prediction of clinker or cement properties by X ray
 diffraction comprises determination of the crystal size, the microstress
 content of the lattice and the structural variation coefficient of the
 clinker minerals. The crystallographic factors are found from the
 diffraction intensities by the variance method.

USE - For determining clinker and cement properties.

ADVANTAGE - The 28 day strength is computed in only a few minutes.

Dwg.0/0

FILE SEGMENT: CPI EPI
 FIELD AVAILABILITY: AB
 MANUAL CODES: CPI: L02-C
 EPI: S03-E06C; S03-E14D1; S03-E14D4

=>

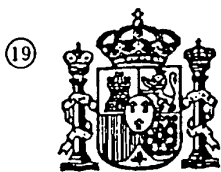
COST IN U.S. DOLLARS

SINCE FILE
 ENTRY
 6.29

TOTAL
 SESSION
 6.71

FULL ESTIMATED COST

STN INTERNATIONAL LOGOFF AT 23:57:16 ON 17 AUG 2000



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 134 680**

⑫ Número de solicitud: **9401170**

⑬ Int. Cl.⁶: **G01N 23/20**

G01N 23/201

G01N 33/38

⑭

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: **26.05.94**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.99**

⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.10.99

⑱ Solicitante/s: **Miguel Vargas Muñoz**
Cuarto Real de Santo Domingo, 13, casa G
18009 Granada, ES

⑲ Inventor/es: **Vargas Muñoz, Miguel**

⑳ Agente: **No consta**

㉑ Título: **Predicción de las resistencias del CLINKER o CEMENTO, utilizando factores cristalográficos de sus minerales constituyentes, determinados mediante DIFRACCIÓN DE RX.**

㉒ Resumen:
Predicción de las resistencias del CLINKER o CEMENTO, utilizando factores cristalográficos de sus minerales constituyentes, determinados mediante DIFRACCIÓN de RX.

Con el procedimiento presentado en esta PATENTE, se calculan en pocos minutos las RESISTENCIAS MECÁNICAS que tendrá a 28 días el clinker o el cemento Portland, pudiendo utilizarse este procedimiento para el control del proceso de fabricación.

Mediante DIFRACCIÓN de RX se determinan las características estructurales de los minerales del clinker: Tamaño cristalino "D", Contenido de microtensiones en la red "T", y Coeficiente de variación estructural "DIF D", para lo cual, se efectúa sobre una muestra de polvo el barrido de dos picos de la zona de su espectro. A partir de los valores de las intensidades de DIFRACCIÓN se calculan los factores cristalográficos por el método de la Varianza y con los datos obtenidos, junto con la composición mineralógica y la finura de molienda, se calculan automáticamente las resistencias siguiendo un programa de cálculo con ordenador.

ES 2 134 680 A1

DESCRIPCION

Predicción de las resistencias del CLINKER o CEMENTO, utilizando factores cristalográficos de sus minerales constituyentes, determinados mediante DIFRACCIÓN DE RX.

Memoria

1.- Técnica actual del control de fabricación del cemento portland

El control de fabricación del cemento Portland ha ido evolucionando con el tiempo a medida que han ido apareciendo técnicas más precisas y más rápidas para la medida de la composición de las materias primas, para la homogeneización y constancia de la harina cruda y para el control de la temperatura del horno.

Sin embargo, la medida de la calidad del cemento Portland o la del clinker, con el que está fabricado éste, se realiza de la misma manera que se ha efectuado desde siempre, es decir, por la resistencia del mortero fabricado y ensayado siguiendo las normas establecidas, que consisten en la rotura de probetas al cabo de 28 días de su confección.

Al fabricante de cemento Portland se le exige cada vez más una constancia de la calidad y éste pone la máxima atención en mantener constantes todos los parámetros que intervienen en la fabricación; pero no siempre se consigue. Con cierta frecuencia la calidad o resistencias del clinker resulta imprevisible. Esto ocurre si durante la fabricación se produce un cambio significativo en cualquiera de los siguientes parámetros:

- Contenido o composición de las cenizas del combustible.
- Composición mineral o química de alguna de las materias primas.
- Variedades minerales presentes en la harina o crudo molido.
- Distribución del tamaño de partículas de éste.
- Gradiente de temperaturas en el intercambiador.
- Carga de harina en el interior del mismo.
- Velocidad de giro del horno.
- Cantidad de material en el interior del mismo.
- Temperatura máxima del clinker en el horno.
- Longitud y forma de la llama.
- Tiempo de permanencia del clinker a la temperatura máxima.
- Velocidad de enfriamiento del mismo.
- Circuito de álcalis, SO_3 , y demás materias volátiles, así como su concentración en el clinker.

Cuando se produce algún cambio en la fabricación del clinker, hasta los 28 días no se sabe en qué medida se ha afectado la calidad, ya que ésta es la fecha normal de rotura de las probetas de ensayo. También se desconoce, por tanto, la cantidad de adición que puede admitir dicho clinker para conseguir una cierta resistencia, ni su evolución en el tiempo. Cementos de igual composición pueden dar resistencia diferentes, por este motivo, en algunas ocasiones han salido al mercado partidas de cemento que no cumplieran las condiciones de resistencia exigidas.

La actividad hidráulica del clinker depende de los siguientes factores:

- 1. De la composición mineralógica del mismo, es decir, de sus contenidos de:

C_3S : Silicato tricálcico (ALITA).

C_2S : Silicato bicálcico (BELITA).

C_3A : Aluminato tricálcico.

C_4AF : Ferrito Aluminato tetracálcico.

$CAO-L$: Cal libre.

SO_3 : Yeso, Basanita o Anhidrita.

MgO : Magnesita (PERICLASA).

Na_2O y K_2O : Alcañis.

- 2. Del grado de molienda del clinker, que puede expresarse por su finura Blaine, por su distribución granulométrica o por el factor de posición y la pendiente de la recta en la representación gráfica de la granulometría.

Se ha comprobado que la hidratación del clinker alcanza solamente a una capa de unos 15 micrómetros de espesor de los gránulos de clinker, es decir, que en los gránulos de mayor diámetro de 30-35 milésimas de milímetro, queda una fracción que no se hidrata en el núcleo de los gránulos, lo que viene a ser como si fuese un material inerte o que no se hubiese añadido esa fracción de cemento.

- 3. La actividad hidráulica del silicato tricálcico, así como la de los otros minerales del clinker, depende de la forma alotrópica en que cristalicen. El silicato tricálcico puede presentarse en seis formas alotrópicas diferentes. También los otros minerales del clinker tienen varias formas alotrópicas. Cada una de ellas es estable entre ciertos márgenes de temperatura, pero la variedad que se obtiene una vez frío, depende de la velocidad de enfriamiento y de la presencia de cationes extraños en la red. Las más activa hidráulicamente son las estables a la temperatura más alta. El silicato bicálcico en la forma estable a baja temperatura, que es la gamma, tiene estructura rómbica de olivino, y es totalmente inactiva.

Así pues, la presencia de una forma u otra, en el clinker, depende de los siguientes factores:

- a) De la velocidad de calentamiento del material en el interior del horno. Si la formación de los cristales es rápida, los cristales son pequeños, crecen rápidamente por fagocitosis, ocluyendo cationes extraños y presentan gran cantidad de irregularidades en su red.
- b) De los cationes ocluidos en la red de la alita: Mg, Fe, Al, K., etc.
- c) De la temperatura máxima alcanzada.
- d) Del tiempo de permanencia a la temperatura máxima para conseguir la total transformación en la forma estable a más alta temperatura.
- e) De la velocidad de enfriamiento que, si es lenta, se segregan los cationes ocluidos y recristaliza en otra forma menos activa.

Habitualmente no se controla en la fabricación del clinker ni la estructura de ninguno de sus minerales ni sus coeficientes cristalográficos, sino solamente su composición química, la finura de molienda y la resistencia mecánica.

2.- Descripción de la invención

Es posible determinar en pocos minutos la actividad hidráulica del CLINKER o del CEMENTO PORTLAND, es decir, su calidad, prediciendo la resistencia, tanto durante su fabricación, como después de cierto tiempo de almacenamiento, mediante mediciones por DIFRACCIÓN de RX, en muestras de polvo, de los siguientes factores cristalográficos de sus minerales:

1.- Tamaño cristalino. "D" (o microdominio)

Como se ha dicho anteriormente, éste indica la velocidad de calentamiento del material en el interior del horno. Cuanto mayor ha sido la velocidad de formación, menor es el tamaño de los cristales.

2.- Contenido de microtensiones. "T"

Su contenido en la red cristalina, debido a deformaciones por inclusión de cationes extraños, indica indirectamente la temperatura de sinterización. Este se mide por el desplazamiento de los iones, desde sus posiciones teóricas.

3.- Estructura cristalina. "Dif D"

La forma R (Romboédrica) de la alita es la más activa. Entre los ángulos de difracción de 51 a 52 grados, puede observarse la presencia de un solo pico. Las formas M-I y M-II (Monoclínicas) presentan dos picos. Y las formas T (Triclínicas) presentan tres picos entre los mismos ángulos.

La medida del ensanchamiento total del conjunto de los picos es una forma indirecta de medir el cambio estructural del silicato tricálcico (alita).

Este cambio está relacionado con la velocidad de enfriamiento del clinker en el interior del horno, a partir de su temperatura máxima. Si el enfriamiento es lento, se produce la segregación de los cationes ocluidos

y la recristalización en otra forma menos activa.

- 4.- Estos tres parámetros citados, que se determinan para el silicato tricálcico, son paralelos al de los otros minerales del clinker, ya que tienen simultáneamente el mismo tratamiento térmico; pero al ser menor su proporción, resulta difícil o imposible su medida directa. Así pues, al medir la actividad del silicato tricálcico, se obtiene también la de los otros minerales del conjunto.

3.- Forma concreta de realización

La muestra horaria de clinker de cada horno, se muele a una finura constante, fijando la cantidad y el tiempo de molienda. A continuación se efectúa el análisis químico por FRX y se calcula su composición mineralógica, bien por la fórmula de Bogue o bien por DIFRACCIÓN DE RX. Esta se realiza de la siguiente manera:

1º: Se efectúa un barrido desde el ángulo de difracción de 25° hasta el de 40°, en pasos de 0.05° y un segundo de tiempo de medición. Para obtener su composición mineralógica, se evalúan las intensidades de difracción de los picos, refiriendo sus alturas a la de la alita, en 29.3°, cuyo valor se toma como 100.

Para obtener el C₂S se mide la altura del pico, en el ángulo de difracción de 31.0°, comparándolo con el de la alita y, su resultado, se multiplica por 2.5.

Para conseguir el C₃A se mide la altura relativa, respecto a la alita, en el ángulo 33.2° y se multiplica por 0.25.

El C₄AF, la altura relativa en el ángulo 33.8°, multiplicándolo por 0.40.

La CAO-L, la altura relativa en el ángulo 37.4°, multiplicándolo por 1.

Los resultados obtenidos de cada uno de los componentes mineralógicos se suman y se llevan a 100.

Estos factores indicados son experimentales y deben ajustarse para cada instalación, con el fin de que coincidan aproximadamente con los resultados de Bogue.

En el caso del cemento, deben tenerse en cuenta los contenidos de yeso, de Filler calizo o de otras adiciones, puestos de manifiesto por los valores de la pérdida a 1000°C, por el residuo insoluble y por el SO₃, cuyo contenido si no se conoce, se ha de calcular, restar de 100 y dividir por 100, y multiplicar después por los valores de la composición mineralógica obtenida por difracción.

Este barrido anterior no necesita realizarse si previamente se efectúa el análisis químico de la muestra y se calcula la composición mineralógica según BOGUE. Como es natural, se han de hacer los análisis de los patrones y el de las muestras desconocidas por el mismo procedimiento.

2º: Se realiza otro barrido desde el ángulo 28.8° hasta 29.7°, en pasos de 0.01° y 3 segundos de medición, con el fin de calcular el tamaño

cristalino "D" y el contenido de microten-
siones de la alita "T", por el método de la
varianza a partir de los 91 valores de inten-
sidades de difracción obtenidos.

- 3º: Se efectúa un tercer barrido desde el ángulo
de 51.3° hasta el de 52.2°, en pasos de 0.01°
y tres segundos de medición, con el objeto
de calcular el tamaño cristalino de la alita
"D", por el método de la varianza, como se
hizo anteriormente. La diferencia entre los
dos valores obtenidos ($D - D'$), está relacio-
nada con el cambio estructural de la alita.

4.- *Patrones o muestras conocidas para la pre-
dicción de las resistencias.*

Los PATRONES son las muestras de resisten-
cia conocida, cuanto mayor sea su número, más
fiabiles serán los resultados. Determinamos para
cada muestra la finura de molienda, la compo-
sición mineralógica -calculada a partir del análisis
químico por la fórmula de Bogue, mediante la di-

fracción de rayos X, o por ambos procedimientos
y los tres parámetros estructurales (D , T y $Dif D$).
Elegimos las muestras que presenten los valores de
composición, finura, grado de cocción, etc. más
extremos dentro de los límites habituales de ese
tipo de cemento. Si algún valor fuese constante
para el conjunto de muestras patrón, se considera
que no influye en el cálculo de las resistencias. Es
conveniente repetir los análisis para asegurar el
resultado de los mismos. Seleccionamos una se-
rie de patrones para cada tipo de cemento, horno
y fábrica. Tomamos nota de sus resistencias a
compresión, a 2 y a 28 días, o a otras edades que
deseemos predecir.

5.- Ejemplo:

Programa de cálculo de ordenador

Hemos realizado un programa de calculo para
ordenador y hemos ensayado con este programa
diversos tipos de cemento de varias fábricas, ob-
teniendo una concordancia suficientemente buena
entre los valores calculados de las resistencias
mecánicas y los resultados experimentales.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Método para la predicción de las resistencias mecánicas del CLINKER o CEMENTO PORTLAND, que se realiza en tiempo real, con el que se obtienen los resultados de las resistencias a compresión a 2 y 28 días, o a otras edades si se desea.

Método que se caracteriza por la utilización de los factores cristalográficos obtenidos mediante DIFRACCION de RAYOS X del clinker molido o cemento, como son: El Tamaño cristalino o mi-

crodominio, el Contenido de Microtensiones de las redes cristalinas y un Factor que indica el cambio estructural de sus componentes (D, T, DIF D) de los tres conjuntamente, en unión de valores de su composición química o mineralógica, su finura de molienda u otros factores adicionales.

2. Método para la predicción de las resistencias mecánicas del Clinker o Cemento Portland, según la reivindicación Primera, que se caracteriza por la utilización de alguno de los tres factores cristalográficos citados, obtenidos mediante DIFRACCION de RX.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 134 680

⑫ N.º solicitud: 9401170

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 26.05.94

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.º: G01N 23/20, 23/201, 33/38

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
E	BASE DE DATOS PAJ en EPOQUE, fecha resumen-970228 Tokio: Japanese Patent Office, volumen 097002, JP 08-259287 A (CHICHIBU ONODA CEMENT CORP), resumen.	1
A	BASE DE DATOS WPI en EPOQUE, semana 8923, Londres: Derwent Publications Ltd. AN 89-171793, SU 1420492 A (SIBE DWELL PUB BLDG), resumen.	
A	BASE DE DATOS WPI en EPOQUE, semana 8244, Londres: Derwent Publications Ltd. AN 82-94180E, JP 57-156526 A (SHIMIZU CONSTRUCTION), resumen.	
A	BASE DE DATOS WPI en EPOQUE, semana 7844, Londres: Derwent Publications Ltd. AN 78-79647A, SU 584226 A (DNEPR CIVIL ENG), resumen.	
A	US 3626183 A (BERRY, PETER FRANCIS et al.) 07.12.1971, todo el documento.	
A	US 3911271 A (MITCHELL, TERRY MICHAEL) 22.04.1974, todo el documento.	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El present inform ha sido r alizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 30.09.98	Examinador M. Cornejo Muñoz	Página 1/1
---	---------------------------------------	----------------------